

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月10日

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-003957
[ST. 10/C]: [JP2003-003957]

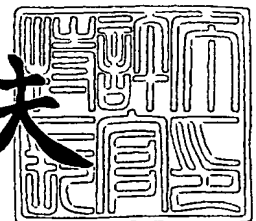
出 願 人
Applicant(s): キヤノン株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 251555

【提出日】 平成15年 1月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明の名称】 ミセル粒子含有組成物、その薄膜及び薄膜の製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 丸山 朋子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 佐藤 公一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 江口 健

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

 【識別番号】 100069017

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

 【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ミセル粒子含有組成物、その薄膜及び薄膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分散媒中に、少なくとも、両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子と、高分子前駆体とを含むミセル粒子含有組成物であって、該ミセル粒子は機能物質を含有することを特徴とするミセル粒子含有組成物。

【請求項 2】 前記ミセル粒子は逆ミセル粒子であることを特徴とする請求項 1 記載のミセル粒子含有組成物。

【請求項 3】 前記機能物質は無機酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載のミセル粒子含有組成物。

【請求項 4】 前記高分子前駆体は、光又は熱によって硬化することを特徴とする請求項 1 記載のミセル粒子含有組成物。

【請求項 5】 前記ブロックポリマーが 3 以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載のミセル粒子含有組成物。

【請求項 6】 前記ブロックポリマーがポリビニルエーテル繰り返し単位構造を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 または 5 記載のミセル粒子含有組成物。

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のミセル粒子含有組成物の硬化物からなることを特徴とする薄膜。

【請求項 8】 前記薄膜が基板上に形成されていることを特徴とする請求項 7 記載の薄膜。

【請求項 9】 分散媒中に、少なくとも、両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子と、高分子前駆体とを含み、該ミセル粒子は機能物質を含有してなるミセル粒子含有組成物を基板上に層として形成する工程と、該ミセル粒子含有組成物を硬化する工程を有することを特徴とする薄膜の製造方法。

【請求項 10】 前記硬化する工程は、熱及び光で行うことを特徴とする請求項 9 記載の薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ミセル粒子含有組成物、その薄膜及び薄膜の製造方法に関し、特にカメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、回折格子や多層膜フィルター等の光学部品、コンピュータやテレビなどのディスプレイ等の反射防止等を目的とした表面保護材等に用いられる光学材料として有用なミセル粒子含有組成物、その薄膜及び薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【背景技術】

近年、日常生活で液晶ディスプレイ等を多用するようになったが、ディスプレイの輝度を損なわない表面反射防止層が求められている。また、カメラ用のファインダーレンズや回折格子や多層膜フィルター等々の光学部品においては、加工性が良く所望の屈折率を提供できる材料技術が求められている。特に、モールド加工等に代表されるような、樹脂の加工技術は近年著しい進歩を遂げているものの、樹脂を原材料にすると、従来真空成膜装置を用いて無機酸化物薄膜を形成して高屈折率膜としていたのに比較して、十分な高屈折率を実現することが難しかった。

【0003】

最も代表的な技術としては、樹脂等のバインダに高屈折率の無機酸化物微粒子を混入し、熱等で硬化する方法がある。特に最近では、ナノ材料技術などの進歩で、高屈折率の無機酸化物を数百～数十ナノメートルレベルの微粒子にすることが可能になったものの、樹脂バインダ中にかかる微粒子を凝集することなく均一に分散した状態で、均一な高屈折率薄膜を提供することは困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、この様な従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、所望の機能物質を良好に分散した均一性を示す逆ミセル粒子含有組成物を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、前記逆ミセル粒子含有組成物に含有する機能物質として無機

酸化物微粒子を用いることで、膜形成方法が容易で均一な高屈折率光学薄膜およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の材料を用いて薄膜形成を行うことにより、上述の課題を解決するものである。

【0006】

即ち、本発明の第一の発明は、分散媒中に、少なくとも、両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子と、高分子前駆体とを含むミセル粒子含有組成物であって、該ミセル粒子は機能物質を含有することを特徴とするミセル粒子含有組成物である。

【0007】

前記ミセル粒子は逆ミセル粒子であるのが好ましい。

前記機能物質は無機酸化物であるのが好ましい。

前記高分子前駆体は、光又は熱によって硬化するのが好ましい。

前記ブロックポリマーが3以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであるのが好ましい。

前記ブロックポリマーがポリビニルエーテル繰り返し単位構造を有する高分子化合物であるのが好ましい。

【0008】

また、本発明の第二の発明は、上記のミセル粒子含有組成物の硬化物からなることを特徴とする薄膜である。

前記薄膜が基板上に形成されているのが好ましい。

【0009】

さらに、本発明の第三の発明は、分散媒中に、少なくとも、両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子と、高分子前駆体とを含み、該ミセル粒子は機能物質を含有してなるミセル粒子含有組成物を基板上に層として形成する工程と、該ミセル粒子含有組成物を硬化する工程を有することを特徴とする薄膜の製造方法である。

前記硬化する工程は、熱及び光で行うのが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

本発明の第一の発明は、分散媒中に、少なくとも、両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子と、高分子前駆体とを含むミセル粒子含有組成物であって、該ミセル粒子は機能物質を含有することを特徴とするミセル粒子含有組成物である。

【0011】

また、本発明の組成物におけるミセル粒子は、逆ミセルであることを特徴とする。

本発明の組成物における分散媒は、水、水溶性溶剤、非水溶性溶剤、樹脂等が用いられ、特に液体が好ましく用いられる。また、高分子前駆体が液体である場合それ自身が分散媒として用いられる場合もある。

【0012】

本発明の組成物は、好ましくは非水溶性溶剤中の組成物である。用いることのできる非水溶性溶剤としては、有機溶剤、樹脂等が挙げられる。有機溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、アイソパー等の炭化水素系溶剤、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル等の溶剤も使用可能である。また、オリーブオイル、大豆油、牛脂、豚脂等の天然油脂を使用することもできる。シリコンオイル、フッ素系のオイルも使用可能である。バインダー樹脂としては、スチレンアクリル共重合体、ポリエステル等が例として挙げられる。

【0013】

本発明の組成物に用いられる分散媒の含有量は、1重量%から99.8重量%である。好ましくは5重量%から99.5重量%である。さらに好ましくは10重量%から99重量%である。1重量%未満では、粒子の分散が充分でない場合があり、99.8重量%を越える場合は分散体としての機能が充分でない場合がある。

【0014】

本発明にさらに特徴的に用いられる成分である両親媒性ブロックポリマーについて説明する。

本発明に用いることができるブロックポリマーとして、具体的な例をあげると、アクリル、メタクリル系ブロックポリマー、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロックポリマー、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンのブロックを有するブロックポリマー等、従来から知られているブロックポリマーを用いることもできる。本発明では、ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーが好ましく用いられる。また、本発明では、ブロックポリマーがポリビニルエーテル構造を含むグラフトポリマーであってもよいし、ブロックポリマーのあるセグメントが共重合セグメントであってもよく、その共重合の形態は限定されず、例えばランダムセグメントであってもグラジエーションセグメントであってもよい。

【0015】

本発明に好ましく用いられるポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーについて説明する。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（例えば特開平11-080221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他に HI/I_2 系、 HCl/SnCl_4 系等で行うこともできる。

【0016】

また、ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーの構造は、ビニルエーテルと他のポリマーからなる共重合体であってもよい。また、他の高分子鎖にブロックポリマーがグラフトして結合しているグラフトポリマーであっても良い。

本発明において、ブロックポリマーはAB、ABA、ABD、ABDE等のブ

ロック形態がより好ましい。A、B、D、Eはそれぞれ異なるブロックセグメントを示す。各ブロックセグメントは単一の繰り返し単位からなるセグメントでもよく、複数の繰り返し単位構造からなる共重合セグメントでもよい。

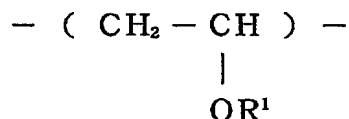
【0017】

前述したポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーは、より具体的には、ポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造を有することが好ましい。具体的な例では以下の一般式(1)で表される単位構造が好ましい。

【0018】

【化1】

一般式(1)



【0019】

(式中、 R^1 は炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Pyr}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ 、 $-(\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{O})_p-\text{R}^7$ および $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^7$ から選ばれ、芳香環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換していてもよい。

p は1から18の整数、 m は1から36の整数、 n は0または1である。

R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に $-\text{H}$ もしくは $-\text{CH}_3$ である。

R^7 は $-\text{H}$ 、炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Pyr}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$ からなり、 R^7 が水素原子以外である場合、 R^7 中の炭素原子に結合している水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基または $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 R^8 は $-\text{H}$ または炭素数1から5のアルキル基である。 Ph はフェニル基

、P y r はピリジル基を表わす。)

【0020】

本発明において、-P h はフェニル基、-P y r はピリジル基、-P h -P h はビフェニル基、および -P h -P y r はピリジルフェニル基を表す。ピリジル基、ビフェニル基およびピリジルフェニル基については、可能な位置異性体のいずれのものであってもよい。

【0021】

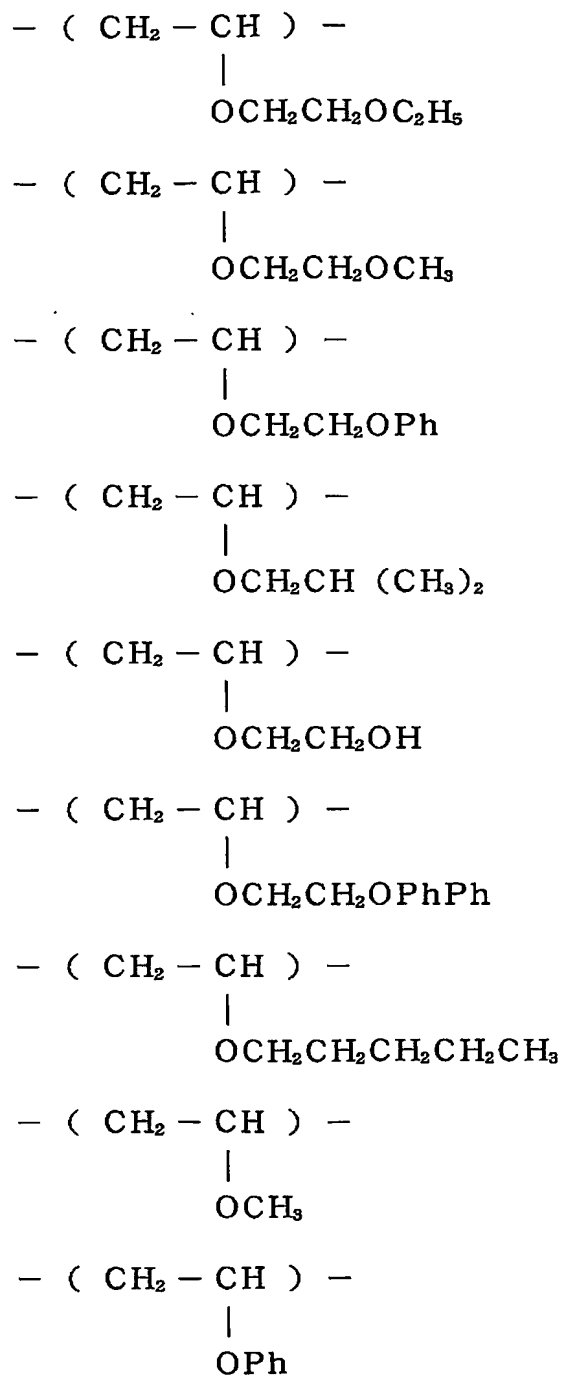
本発明では両親媒性のブロックポリマーが使用される。例えば、上記一般式(1)の繰り返し単位構造から、疎水性のブロックセグメントと親水性のブロックセグメントを選択して、合成することにより得ることができる。

【0022】

次に、ブロックポリマーの一般式(1)で表されるポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造として、ビニルエーテルモノマーの構造の例をあげるが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されない。

【0023】

【化2】



【0024】

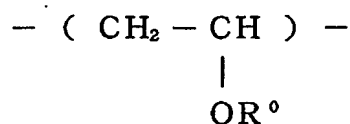
また、本発明における前述したポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマ

一の具体的な例では、以下の一般式(2)で表される単位構造が好ましい。

【0025】

【化3】

一般式(2)



【0026】

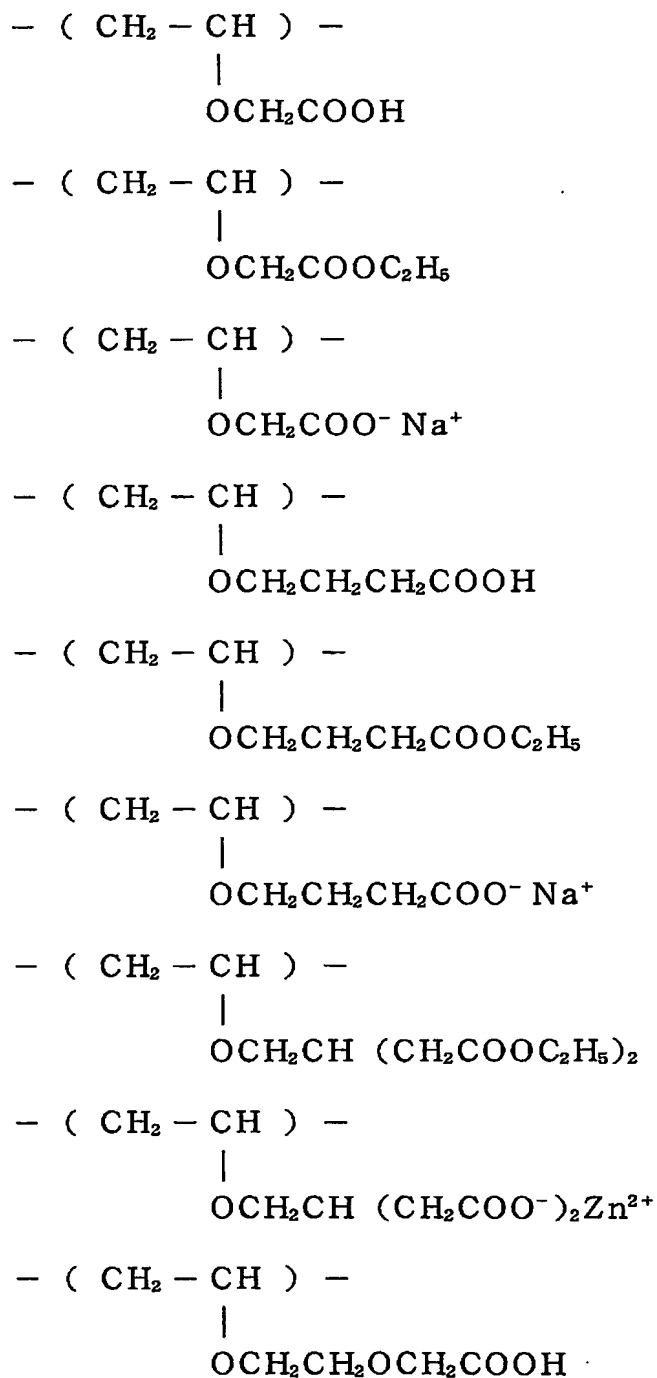
(式中、 R^0 は $-\text{X}-\text{COOH}$ 、 $-\text{X}-\text{COOR}^{10}$ 、 $-\text{X}-\text{COO}-\text{M}$ を表す。 X は炭素数1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、または $-(\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O})_p-(\text{CH}_2)_m-$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-(\text{CH}_2)_q-$ または、それらのメチレン基の少なくとも一つがカルボニル基または芳香環構造で置換された構造を表す。 p は1から18までの整数を表す。 m は1から36までの整数を表す。 n は1または0を表す。 q は1から18の整数を表す。 R^{10} はアルキル基を表す。 M は一価または多価のカチオンを表す。 R^2 、 R^3 はアルキル基を表す。 R^2 、 R^3 は同じでも又は異なっているいてもよい。)

【0027】

次に、ブロックポリマーの一般式(2)で表されるポリビニルエーテル構造の繰り返し単位構造として、ビニルエーテルモノマーの構造の例をあげるが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されない。

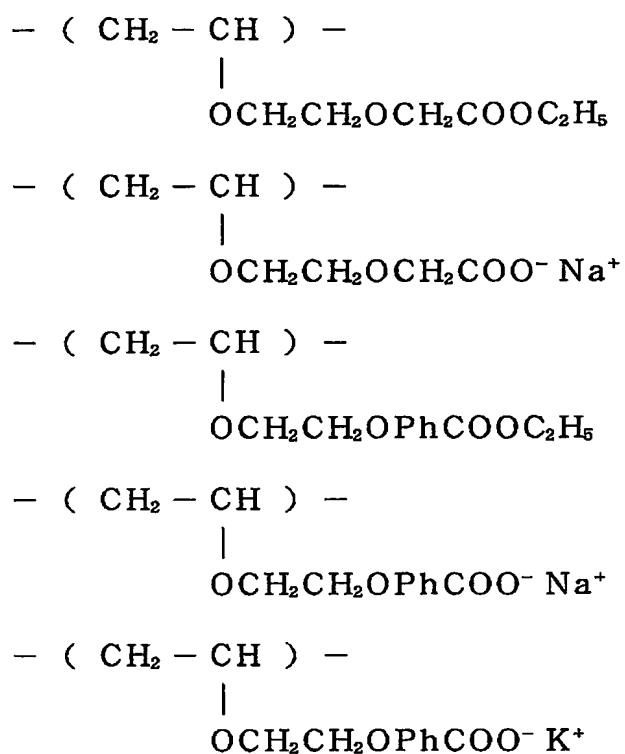
【0028】

【化4】



【0029】

【化5】

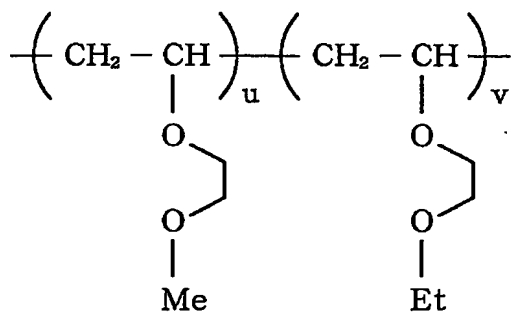


【0030】

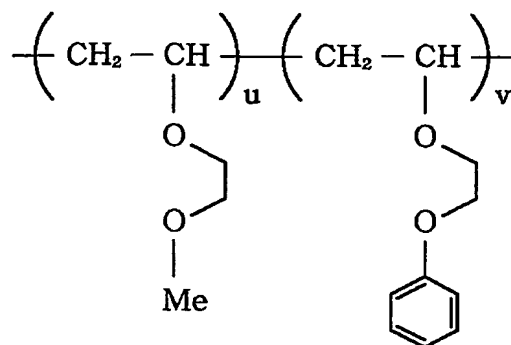
以下に、これらのビニルエーテルモノマーからなる、ポリビニルエーテルブロックポリマーの構造を例示するが、本発明に用いられるポリマーは、これらに限定されない。

【0031】

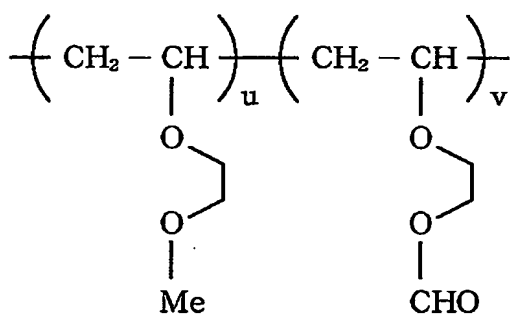
【化 6】



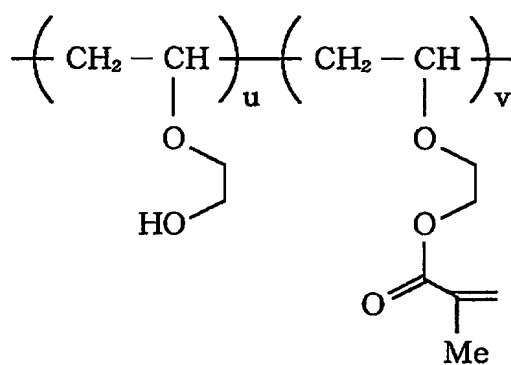
(II - a)



(II - b)



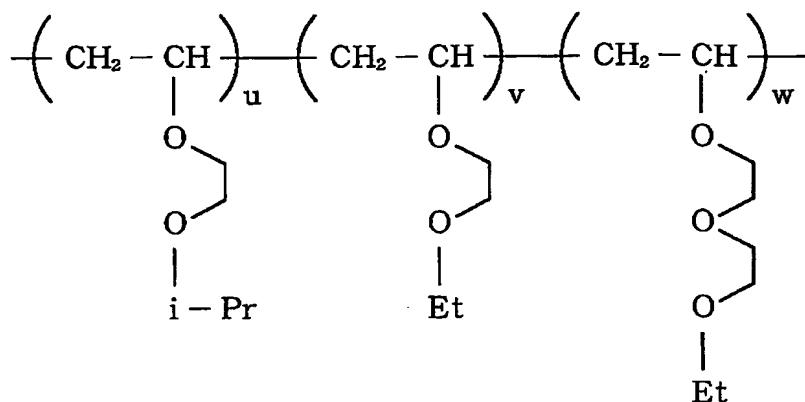
(II - c)



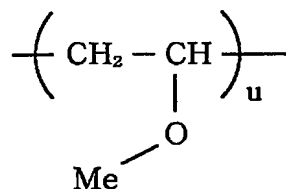
(II - d)

【 0 0 3 2 】

【化 7】



(II - e)



(II - f)

【0033】

以上のポリビニルエーテルにおいて、繰返し単位数における u、v、w がそれぞれ独立に 3 以上 10、000 以下であることが好ましく、またその合計 (u + v + w) が 10 以上 20、000 以下であることがより好ましい。

【0034】

本発明で用いられるブロックポリマーの分子量分布 = Mw (重量平均分子量) / Mn (数平均分子量) は 2.0 以下であり、好ましくは 1.6 以下であり、更に好ましくは 1.3 以下であり、特に好ましくは 1.4 以下である。本発明で用いられるブロックポリマーの数平均分子量 (Mn) は 1000 ~ 100 万である。

のが好ましく、1000未満あるは100万を超えると所定の機能を奏する物質を溶媒中において良好に分散できない場合がある。

【0035】

また、分散安定性向上、包接性向上のためにはブロックポリマーの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質と物理的に親和しやすい点を有しているため好ましい。さらには後に詳述するように基板上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。また、後述するようにブロックポリマーの運動性がフレキシブルであることは均一な粒子径を生成しやすい点でも好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 T_g は、好ましくは 20°C 以下であり、より好ましくは 0°C 以下であり、さらに好ましくは -20°C 以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、ガラス転移点が低く、フレキシブルな特性を有するため、好ましく用いられる。

【0036】

本発明の組成物中に含有される前記ブロックポリマーの含有量は、0.1～80重量%、好ましくは0.5～60重量%が望ましい。ブロックポリマーの量が0.1重量%未満となると、本発明の組成物中に含まれる機能性物質を十分に分散したり、包接したりすることができない場合があり、80重量%を超えると粘性が大きくなりすぎる場合がある。

【0037】

また、本発明においては、ブロックポリマーが3以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであることを特徴とする組成物が好ましく用いられる。代表的にはトリブロックポリマーがあげられる。この場合少なくとも一つの親媒性のセグメント、少なくとも一つの疎媒性のセグメントを有し、さらに少なくとも一つのそれらと異なるブロックセグメントを有する。逆ミセル粒子を形成するのに必要な、親媒性セグメント、疎媒性セグメントを有し、かつさらに少なくとも一つの別の機能を有するセグメントを有するため、高機能性の分散組成物を提供することが可能となる。

【0038】

また、本発明における高分子前駆体とは、熱あるいは光等の刺激によって、重

合あるいは架橋等の化学変化を起こし、硬化するものが好ましい。例えば、紫外線硬化型モノマーとして、アクリレート系の官能基を有するものが好ましく用いられる。代表的にはメチルメタクリレート、アルキルメタクリレート、アルキレンジメタクリレート、メチルアクリレート、アルキルアクリレート、アルキレンジアクリレート、スチレン、スチレン置換体等が挙げられる。また、例えば、熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、などが好ましく用いられる。

【0039】

また、上述の紫外線硬化等を行う場合には、光重合開始材を加えても良い。例えば、光重合開始材として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類等が好ましく用いられる。

【0040】

さらに本発明の組成物は、機能物質を含有して後述のような薄膜形成を行う場合に好ましく用いられる。特にサブミクロンメートル以下の薄膜に所望の機能物質を均一に分散混合した状態で用いることが望まれる場合に、特に好ましく用いられる。機能物質は液体あるいは固体であることが好ましく、溶解性の物質であってもよい。特に本発明では、任意の基板表面に薄膜形成を行う光学材料として好ましく用いられる。

【0041】

本発明の組成物中に含有される機能性物質の含有量は、0.1重量%以上99重量%以下である。好ましくは0.5重量%以上90重量%以下である。より好ましくは0.5重量%以上80重量%以下である。0.1重量%未満の場合、機能性が十分に発現しない場合がある。光学材料のための機能物質として好ましく用いられるものとしては、高屈折率層を形成するために用いられる物質がある。

【0042】

高屈折率層を形成するために用いられる機能物質材料としては、高屈折率を有する無機酸化物超微粒子が好ましく用いられる。高屈折率層を形成するために用いられる無機酸化物超微粒子には、例えば、ZnO（屈折率1.90）、TiO₂（屈折率2.3～2.7）、CeO₂（屈折率1.95）、Sb₂O₅（屈折

率 1.71)、 SnO_2 、 ITO (屈折率 1.95)、 Y_2O_3 (屈折率 1.87)、 La_2O_3 (屈折率 1.95)、 ZrO_2 (屈折率 2.05)、 Al_2O_3 (屈折率 1.63) 等が挙げられる。

【0043】

無機酸化物超微粒子の粒径は、高屈折率層の透明性を損なわず、十分な光透過率を得るために、可視光波長以下の無機酸化物超微粒子が好ましく用いられ、好ましくは 200 nm 以下であり、さらに好ましくは 100 nm 以下である。

【0044】

次に、本発明における両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子について述べる。

本発明における両親媒性ブロックポリマーからなる逆ミセル粒子において、両親媒性ブロックポリマーとは、親媒性と疎媒性を併せ持つブロックポリマーを表わす。好ましくは、高分子前駆体を含む媒質に対して親媒性、疎媒性をもつブロックポリマーである。典型的には、親水性と疎水性を併せ持つブロックポリマーにより実験することができる。また、逆ミセル粒子とは、通常ミセルが水性溶媒中で親水基を外側に疎水基を内側のコア部にもつ粒子であるのに対して、逆ミセルは有機溶媒中で疎水基を外側に親水基を内側のコア部にもつ粒子を表す。

【0045】

機能物質を内包させるには、両親媒性ブロックポリマーを親水性溶媒か疎水性溶媒のいずれかに溶解させたものと、所望の機能物質を親水性溶媒か疎水性溶媒のいずれかに溶解あるいは分散させたものとを用意して、以下の様に行うことができる。

【0046】

例えば、ブロックポリマーが形成する水中でのミセルの疎水性コアの中に、有機溶媒中に機能物質を溶解または分散させたものを導入し、そののち該有機溶媒を除去することにより行うことができる。

【0047】

また、例えば、ブロックポリマーが形成する有機溶媒中でのミセルの親水性コアの中に、水溶液中に機能物質を溶解又は分散させたものを導入し、そののち該

水溶液を除去することにより行うことができる。

【0048】

一般に、工業的な薄膜形成においては、最終的な機能物質及び膜形成物質を含んだ組成物は水溶液系に比べて、有機溶媒系の方が、液濃度の管理、成膜時の環境条件、等の点で再現性が得やすいことから好ましく用いられる。

【0049】

機能物質として、前述のような無機酸化物微粒子を用いる場合は、微粒子表面に表面処理を施すことにより、分散する溶媒系を、水溶性溶媒、あるいは有機溶媒（すなわち非水系）のいずれかにすることができる。

【0050】

内包される機能物質は、好ましくは組成物の全重量に対して90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上、さらには98重量%以上が好ましい。

内包状態を確認するためには、各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析により実施することが可能である。

【0051】

本発明において、両親媒性ブロックポリマーを用いてミセルを形成すると、平均粒径が200nm以下、粒径分布（分散度指数 μ/G^2 ）が0.2以下である組成物を提供することができる。

【0052】

ここでは、ストークス径を平均粒径（直径）と定義する。ストークス径は沈降速度法、光子相関法、超音波減衰分光法等で測定可能である。本発明で言うミセル及び逆ミセル、及び機能物質を内包したミセルあるいは逆ミセルの粒径は動的光散乱法による測定を基準にしている。粒径の均一さの指標としては一般的に、Gulariらが示した分散度指数 μ/G^2 （ μ ：キュムラント展開の二次係数、 G ：減衰定数）が用いられる（The Journal of Chemical Physics, vol. 70, p. 3965, 1979）。この値も動的光散乱法によって求められる。動的光散乱法による粒径測定装置としては、大塚電子（株）のDLS7000等の装置がある。この装置で測定される粒径 d がストークス径である。

【0053】

本発明においては平均粒径が200 nm以下であり、また粒径分布（分布度指数 μ/G^2 ）が0.2以下で非常に粒径分布が狭いため、可視光との相互作用が殆ど無く、分散媒体に関わらず、実質的に透明な状態を実現することが可能である。より好ましい平均粒径は、150 nm以下であり、また粒径分布（分布度指数 μ/G^2 ）は0.1以下である。さらに好ましいのは、平均粒径100 nm以下であり、また粒径分布（分布度指数 μ/G^2 ）は0.1以下である。平均粒径が200 nmを超え粒径分布（分布度指数 μ/G^2 ）が0.2を超える場合、可視光に対する散乱が顕著になる場合がある。本発明においては、上述の化学構造を有したブロックポリマーを、上述の組成物として用いることで、小さい粒子径を実現しかつ均一な粒度分布を実現しやすい点で好ましい。

【0054】

上述の組成物を用いて、高屈折率薄膜を基板、例えばガラス基板上に形成する工程について述べる。よく洗浄した基板上に、上述の組成物、例えば、無機酸化物微粒子が内包された逆ミセル粒子と光硬化型高分子前駆体とが少なくとも分散されている組成物溶液を、スピコート法等で塗布し、UV照射処理あるいは熱処理によって硬化する等の方法により膜形成を行うことが可能である。

【0055】

基板はガラス、金属板、あるいはプラスチック等、材質に限定されず行うことができる。また、例えばガラス基板上に金属薄膜・金属酸化物薄膜・樹脂膜等の所望の表面層を形成したのち、本発明の組成物にて光学薄膜を形成することが可能である。この場合、用いる基板によって、後述する溶液の塗布方法及び硬化方法は適宜選択されるのが好ましい。例えば、ガラス基板・金属板等の場合には、高回転数のスピコートや熱硬化等の方法も比較的容易に用いられる。また、本発明の光学薄膜は、例えばレンズなどの非平面物質に対しても用いることが容易である。あるいは表面に微細な凹凸等が形成されているものに対しても好ましく用いることが容易である。

【0056】

溶媒を基板あるいは所望の構造物の表面に展開する方法としては、平行平板な

基板に対してはスピンコート法が好ましく用いられるが、基板の材質・面積・形態・構造・表面状態・目的とする膜厚等によって、これに限定されるものではない。

例えば、滴下法、ディップ法、ラミネート法、あるいは、局所的にインクジェット法、などで所望の場所に組成物を塗布し、その後硬化を行うことができる。

【0057】

光照射による硬化を行う場合には、前述の方法で所望の表面に本発明の組成物溶液を展開した後、可視光線よりも波長の短い電磁波を塗膜に照射することが好ましい。可視光線より短い波長を有する電磁波としては、 γ 線、X線、紫外線があるが、大面積を有する基板への照射を考慮した装置上の実用性の点から紫外線照射が好ましい。紫外線としては、エキシマランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が用いられる。

【0058】

また、基板との濡れ性を良くし均一な薄膜を形成するために、基板表面を逆スパッタ法で物理的に叩く、あるいはUV照射を行う、あるいはシランカップリング剤等の表面処理を施す、などの工程を適宜行うことが好ましい。

【0059】

また、基板表面上に溶媒を塗布したのち、オープン等で予備加熱をする工程を行った後、所望の光硬化あるいは熱硬化処理を施すことが好ましい場合がある。

また、上述の方法で基板上に任意の膜厚の薄膜を作成するためには、上述の溶媒濃度、ブロックポリマーの組成比、ブロックポリマーによって形成されるミセルのサイズ、ミセルに内包する機能性物質のサイズ、特に高屈折率薄膜の場合には無機酸化物微粒子の粒径、無機酸化物粒子を溶媒に分散させる際の組成比等を各々調整するとともに、成膜条件、例えばスピンコート時の回転数等の条件を調整することが好ましい。

【0060】

本発明によれば、特に提供する膜の膜厚を限定しないが、組成物の成分比や溶媒の調整を行うことにより薄膜を形成することができる。

ここで言う「薄膜」とは、例えばマグローヒルの定義によると「ガラスあるいはセラミックスのような固体基板上に、あるいは層として支持液体上に積層させた一分子から数百分子の厚さの材料の膜」である。

【0061】

作成した光学薄膜の屈折率は、屈折計で測定することができる。例えば、プルフリッヒの屈折計、アッペの屈折計等を用いることができる。その他に、反射率透過率を測定しカーブフィッティングにより求める方法も好ましく用いられる。

(例えば、『光デバイス辞典』(オプトロニクス社)48頁など参照)

【0062】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0063】

<ブロックポリマーの合成>

イソブチルビニルエーテル (IBVE: Aブロック) と 2-メトキシエトキシビニルエーテル (MOVE: Bブロック) と 4-(2-ビニルオキシ)エトキシ安息香酸エチル (VEOE t Ph COOE t: Cブロック) からなるトリブロックポリマーの合成。

【0064】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、IBVE 12 mmol (ミリモル)、酢酸エチル 16 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol、及びトルエン 11 ml を加え、反応系を冷却した。系内温度が 0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド (ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物) を 0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、Aブロックの重合の完了を確認した。

【0065】

次いで、Bブロック (MOVE) を 12 mmol 添加し、重合を続行した。GPC を用いるモニタリングによって、Bブロックの重合の完了を確認した後、

10 mmol の C ブロック成分のトルエン溶液を添加して、重合を続行した。20 時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に 0.3 質量% のアンモニア/メタノール水溶液を加えて行った。

【0066】

反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6 mol/l 塩酸で 3 回、次いで蒸留水で 3 回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固した後に真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中で透析を繰り返し行い、モノマー性化合物を除去し、目的物であるトリブロックポリマーを得た。トリブロックポリマー化合物の同定は、NMR および GPC を用いて行った。 $M_n = 46300$ 、 $M_w/M_n = 1.36$ であった。重合比は A : B : C = 200 : 200 : 30 であった。

【0067】

さらにここで得られたブロックポリマーをジメチルフォルムアミドと水酸化ナトリウム水混合溶液中で加水分解し、C ブロック成分が加水分解され、ナトリウム塩化されたトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMR および GPC を用いて行った。

【0068】

このポリマーをクロロフォルム中に分散したところ、透明な分散液が得られた。この分散粒子の d (平均粒径: 直径) および分散度指数 (μ/G^2) を動的光散乱装置 (DLS-7000、大塚電子株式会社製) を用いて測定した。 d は 155 nm、分散度指数 (μ/G^2) が 0.18 であった。

【0069】

一方、 TiO_2 微粒子を水とエタノールの混合溶液に分散したもの 50 ml を用意した。 TiO_2 微粒子は混合溶液の 30 重量% のものを用いた。また、微粒子は予め、動的光散乱装置 (DLS-7000、大塚電子株式会社製) を用いて測定し、 d が 100 nm であることが分かっているものを用いた。

【0070】

高分子前駆体としてメチルメタクリレートとヘキサンジオールジアクリレートを 1 : 1 に予め混合したものを用意した。前述のポリマーをクロロフォルム中に

分散した溶液 50 ml に、高分子前駆体（メチルメタクリレート：ヘキサンジオールジアクリレート＝1：1）15 ml を加えて、よく攪拌した。

【0071】

ここに、前述の TiO_2 微粒子入りの溶液（20 ml）を徐々に加えてさらによく攪拌した。

しばらく溶液を静かなところに置き、上澄み溶液をスポイトで別容器に移した。中性洗剤で洗浄したのち UV 照射処理を施したガラス基板上に、その上澄み溶液をスピコートした。その後、 $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の UV 照射を 5 分施した後、ガラス基板表面を目視と光学顕微鏡を用いて良く観察したところ、表面全体に厚さ約 100 \AA の薄膜が形成されていたが、基板全体は透明であった。

【0072】

また、上述の方法で得た薄膜を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、 TiO_2 粒子が殆ど二次凝集することなく均一に面内分布している様子が伺えた。

【0073】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明によれば、良好な分散性と均一性を示す逆ミセル粒子含有組成物及び逆ミセル粒子分散組成物を提供することが出来、特に逆ミセル粒子中に機能物質を含有した分散性のよい逆ミセル粒子含有組成物を提供することができる。

【0074】

また、逆ミセル粒子含有組成物に高分子前駆体を含有することにより所望の機能物質を均一分散した機能性薄膜を提供することができる。

さらに、機能物質として無機酸化物微粒子を用いることで、膜形成方法が容易で均一な高屈折率光学薄膜を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光学材料として有用なミセル粒子含有組成物およびそれを用いた薄膜の製造方法を提供する。

【解決手段】 分散媒中に、少なくとも、両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子と、高分子前駆体とを含むミセル粒子含有組成物であって、該ミセル粒子は機能物質を含有するミセル粒子含有組成物。分散媒中に、少なくとも、両親媒性ブロックポリマーからなるミセル粒子と、高分子前駆体とを含み、該ミセル粒子は機能物質を含有してなるミセル粒子含有組成物を基板上に層として形成する工程と、該ミセル粒子含有組成物を硬化する工程を有する薄膜の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社